

392. H. Limpricht: Mittheilungen aus dem Laboratorium zu Greifswald.

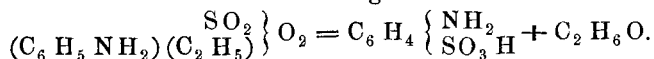
(Verlesen in der Sitzung von Hrn. Liebermann.)

I.

(Eingegangen am 28. September.)

Untersuchungen über die Amidosulfosäuren, welche theils schon in der Ausführung begriffen sind, theils noch beabsichtigt werden, machten mir die Auffindung einer neuen Methode zur Darstellung dieser Verbindungen wünschenswerth. Die bisher vorzugsweise angewandten bestehen bekanntlich darin, dass man eine Nitrosulfosäure mit reducirenden Mitteln (Schwefelammonium) behandelt, oder eine Amidobase mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt. Diese letztere leidet an dem Uebelstande, dass häufig sehr schwer das Ende der Reaction erkannt werden kann, und eine Sicherheit in der Ausführung in der Regel mit Verlust an dem kostbaren Material erkaufte werden muss.

Die Beobachtungen von Pratesi ¹⁾ und E. Kopp ²⁾, dass beim Erhitzen des phenolsulfosauren Anilins Sulfanilsäure entstehe, führten mich zu einem Verfahren, welches unter Umständen mit Vortheil angewandt werden kann. Zunächst liess ich die Versuche Kopp's wiederholen und gelangte zu denselben Resultaten — woran auch gar nicht gezweifelt worden war — aber auch zur Erkenntniss, dass zur Darstellung grösserer Mengen der Amidosulfosäuren dieses Verfahren nicht bequem genug ist. Statt des phenolsulfosauren Anilins wandte ich jetzt äthylschwefelsaures Anilin an und fand, dass dieses beim Erhitzen sich sehr leicht unter Bildung von Sulfanilsäure zersetzt:



Nach folgender Vorschrift wird zur Darstellung der Amidosäuren verfahren: man mischt rasch gleiche Volumen Weingeist und concentrirte Schwefelsäure, verdünnt nach etwa 1 Stunde mit Wasser und sättigt mit Kalkhydrat. Das Filtrat wird im Wasserbade concentrirt und in dieser Form verwandt. Die zum Versuch bestimmte Amidobase wird in das oxalsaure Salz übergeführt, und eine heisse wässrige Lösung desselben so lange mit der Auflösung des äthylschwefelsauren Calciums vermischt, als noch ein Niederschlag entsteht. Die abfiltrirte Flüssigkeit wird zur Krystallisation oder auch gleich zur Trockne verdunstet, und die Krystalle oder der Rückstand in einem Kolben im Oelbade erhitzt. Anfangs steigert man die Temperatur langsam um das Ueberschäumen, von entweichendem Weingeist oder

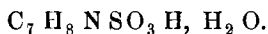
¹⁾ Diese Berichte III, S. 970.

²⁾ Diese Berichte III, S. 978.

auch noch anhängendem Wasser herrührend, zu verhüten, zuletzt kann in der Regel eine Erhöhung der Temperatur auf 200° eintreten, bei welcher die meisten Amidosulfosäuren sich noch nicht zersetzen. Der Rückstand im Kolben wird durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt. — Obgleich bei dieser Methode auch Nebenprodukte auftreten, so findet dies doch in weit geringerer Menge, als beim Erhitzen der Base mit concentrirter Schwefelsäure statt, namentlich wenn man das krystallisirte äthylschwefelsaure Salz zur Zersetzung nimmt. Sie ist schon benutzt worden zur Darstellung der Sulfanilsäure, der Methylanilinsulfosäure, der Orthotolidinsulfosäure und der Paratolidinmetasulfosäure.

Es war meine Absicht über die Resultate, welche bei der Bearbeitung der Amidosulfosäuren des Benzols hier im Laboratorium gewonnen sind, erst nach Abschluss der Untersuchungen zu berichten, um jedoch den Conflict mit andern Chemikern zu vermeiden, sehe ich mich genöthigt, schon jetzt Einiges zu veröffentlichen.

Methylanilinsulfosäure, von Mundelius untersucht. — Aethylschwefelsaures Methylanilin wurde mehrere Stunden in einem Oelbade auf 210° erhitzt, der Rückstand in heissem Wasser gelöst, und die beim Erkalten sich abscheidenden Krystalle durch Umkrystallisiren unter Zusatz von Thierkohle gereinigt. — Glänzende weisse Blättchen, die leicht verwittern und in Weingeist und Aether unlöslich sind. Ihre Zusammensetzung ist:



Bei 100° verloren sie 7.6 pCt. Wasser, die Rechnung verlangt 8.7 pCt.; beim Trocknen war wahrscheinlich schon etwas Wasser entwichen.

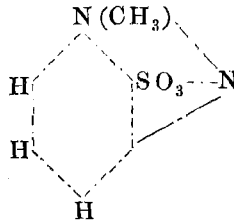
Bei der Neutralisation mit $\frac{1}{10}$ Normalnatronlauge verbrauchten sie 11.7 pCt. Na, die Rechnung verlangt 11.1 pCt. Na, die wasserfreien Krystalle lieferten 17.2 pCt. S, berechnet 17.1 pCt. S.

Bariumsalz $(\text{C}_7 \text{H}_8 \text{N SO}_3)_2 \text{Ba}$, $3\frac{1}{2} \text{H}_2 \text{O}$. Glänzende kleine Säulen; bei 110° 10.9 pCt. Wasser verlierend, berechnet 11.0 pCt. Wasserfrei lieferten sie 27.0 pCt. Ba, berechnet 26.8 pCt. Ba.

Calciumsalz $(\text{C}_7 \text{H}_8 \text{N SO}_3)_2 \text{Ca}$, $4 \text{H}_2 \text{O}$. Kleine glänzende Blättchen; bei 100° 14.7 pCt. Wasser verlierend, berechnet 14.8 pCt. Wasserfrei lieferten sie 9.4 pCt. Ca, berechnet 9.7 pCt. Ca.

Bleisalz. Schwach gelblich gefärbte Blättchen, die 8 Mol. Krystallwasser enthalten.

Von besonderem Interesse erschien die Darstellung der Diazoverbindung, welcher wahrscheinlich die Formel



gegeben werden muss. Sie bildet sich beim Einleiten salpetriger Säure in eine mit Eis gekühlte wässrige Lösung der Methylanilinsulfosäure und scheidet sich amorph ab, aber die Ausbeute ist wegen der leichten Zersetzbarkeit mit Wasser wenig befriedigend. Besser ist das Resultat, wenn die fein zerriebene Säure in Alkohol suspendirt wird; nach einiger Zeit ist eine klare Lösung entstanden, die bei weiterem Einleiten der salpetrigen Säure die Diazoverbindung als gelblich weisse amorphe Masse absetzt. Sie zersetzt sich beim Erhitzen mit Wasser und Bromwasserstoffsäure, aber nicht mit absolutem Alkohol, auch nicht wenn dessen Siedepunkt durch den Ueberdruck einer 300 Mm. hohen Quecksilbersäule erhöht wird. Eine durch Kochen mit Wasser ausgeführte volumetrische Stickstoffbestimmung lieferte 14.9 pCt. N, die Rechnung verlangt 14.1 pCt. N.

Dieses sind die bis jetzt bei Untersuchung der Methylanilinsulfosäure gewonnenen Resultate, eine Fortsetzung derselben war für das Wintersemester beabsichtigt.

Im letzten Hefte dieser Berichte S. 1238 veröffentlicht George A. Smyth einige Beobachtungen über denselben Gegenstand, die aber von den oben mitgetheilten wesentlich abweichen. Smyth erhielt die Säure auf anderem Wege, nämlich durch Erhitzen des Methylanilins mit Schwefelsäure; dabei entsteht vielleicht eine isomere Verbindung. Derselbe Versuch war hier schon in kleinem Maassstabe ausgeführt und eine Säure erhalten worden, welche äusserlich vollkommen der oben beschriebenen gleich und deshalb nicht genauer untersucht wurde.

Amidosulfobenzolsäure, von Berndsen und mir untersucht. — Die 3 nach der Benzolkern-Theorie möglichen isomeren Säuren haben wir dargestellt und sind mit ihrer Untersuchung auch schon ziemlich weit vorgeschritten. Ich werde mich aber jetzt darauf beschränken, nur Weniges, mir besonders wichtig Erscheinendes, mitzutheilen.

1. Die Sulfanilsäure — rhombische Tafeln — ist die eine, schon längst bekannte, und gut untersuchte Modification. Ausser durch Erhitzen des Anilins mit Schwefelsäure oder des äthylschwefelsauren Anilins entsteht sie auch bei Reduction einer Nitrosulfobenzolsäure mit Schwefelammonium.

2. Die nadelförmige Amidosulfobenzolsäure — lange feine Nadeln — ist auch schon von mehreren Chemikern (Laurent, Schmitt, Rose) dargestellt, aber nicht eingehender untersucht. Sie entsteht bei Reduction einer Nitrosulfobenzolsäure.

3. Die rhomboëdrische Amidosulfobenzolsäure — solide scheinbar rhomboëdrische Krystalle — scheint bisher noch nicht beobachtet zu sein. Auch sie ist durch Reduction aus einer Nitrosulfobenzolsäure gewonnen.

Die Entstehung der 3 Säuren aus der Nitrosulfobenzolsäure, welche entweder beim Nitriren der Sulfobenzolsäure oder bei Behandlung des Nitrobenzols mit Schwefelsäure sich bildet, setzt voraus, dass diese auch ein Gemenge von 3 isomeren Säuren ist. Eine vollständige Trennung der 3 Nitrosäuren durch fractionirte Krystallisation ihrer Salze ist nicht gelungen, doch hoffen wir mit Hülfe der Amide zum Ziele zu gelangen.

Von grösstem Interesse schien es uns für die Amidosäuren, die relative Stellung der Gruppen NH_2 und SO_3H im Benzolkern zu ermitteln und gingen dabei aus von den Diazverbindungen, die wir mit Bromwasserstoffsäure in die Bromsulfobenzolsäuren überführten.

1. Bromsulfobenzolsäure aus Sulfanilsäure. Das Bariumsalz krystallisirt in kleinen Warzen ohne Krystallwasser. Das Chlorür setzt sich aus Aether in Prismen ab, die bei 69° schmelzen. Das Amid schmilzt bei 156° .

2. Bromsulfobenzolsäure aus nadelförmiger Amidosulfobenzolsäure. Das Bariumsalz krystallisirt in Warzen mit 2 Mol. Krystallwasser. Das Chlorür ist bei gewöhnlicher Temperatur flüssig. Das Amid schmilzt bei 149° .

3. Bromsulfobenzolsäure aus rhomboëdrischer Amidosulfobenzolsäure. Das Bariumsalz krystallisirt in Warzen mit 1 Mol. Krystallwasser. Das Chlorür ist bei gewöhnlicher Temperatur flüssig. Das Amid schmilzt bei 180° .

Diese Daten lassen über die Verschiedenheit der 3 Bromsulfobenzolsäuren keinen Zweifel, und wir hofften durch Schmelzen mit Kalihydrat aus ihnen Resorcin, Brenzcatechin und Hydrochinon zu gewinnen und damit die Structur der Amidosäuren feststellen zu können. In der That erfolgt die Zersetzung mit Kalihydrat sehr leicht, aber das Schmelzprodukt ist bei allen 3 Säuren dasselbe, nämlich Resorcin.

Es wurde aus kochendem Benzol in langen weissen Nadeln, aus heissem Toluol in solideren vierseitigen Säulen gewonnen, schmolz bei 108° , schmeckte intensiv süß, färbte sich mit Eisenchlorid violett, gab mit essigsauerm Blei keinen Niederschlag, setzte in wässriger Lösung mit Bromwasser vermischt, lange feine Nadeln ab, die auf dem Filter zu einer verfilzten Masse eintrockneten und denselben oder

einen um $1 - 2^{\circ}$ niedrigeren Schmelzpunkt, als das Resorcin selbst besaßen.

Dieses Resultat gestattete also keinen Rückschluss auf die Structur der Amidosulfosäuren, es lehrt aber auch zugleich, dass man bisher zu hohen Werth auf die Reaction des schmelzenden Kalihydrats behufs Ermittlung der Structur der aromatischen Verbindungen gelegt hat.

Um mehr Licht in diese Verhältnisse zu bringen, ist eine Untersuchung der Bromsulfobenzolsäuren unternommen, die aus den Amidosulfobenzolsäuren erhalten worden sind, die aber auch durch Einwirkung der concentrirten Schwefelsäure auf Brombenzol dargestellt werden sollen, denn die Analogie macht es sehr wahrscheinlich, dass auch dabei isomerische Verbindungen entstehen.

Greifswald, den 26. September 1874.

II.

(Eingegangen den 30. September.)

In diesem Jahrgange der Berichte S. 552 habe ich Mittheilungen über eine Untersuchung der Orthoamidoparasulfotoluolsäure von Hrn. M. Hayduck gemacht, welche von ihm im Sommersemester vervollständigt worden ist.

Es ist dort angegeben, dass aus der Nitrodiazoverbindung beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure dieselbe Nitroorthokresolparasulfosäure entsteht, welche sich beim Kochen mit Wasser bildet. Die Diazoverbindung verhält sich ebenso; von rauchender Schwefelsäure wird sie in die Orthokresolparasulfosäure verwandelt, die schon früher aus ihr beim Kochen mit Wasser erhalten worden war, nur geht die Zersetzung viel glatter vor sich, und aus der resultirenden Kresolsulfosäure können die Salze in krystallisirtem Zustande erhalten werden.

Das Bariumsalz $(C_7 H_6 OHSO_3)_2 Ba$, $1\frac{1}{2} H_2 O$ und Kaliumsalz $C_7 H_6 OH SO_3 K$, $\frac{1}{2} H_2 O$ krystallisiren in schwach gelblich gefärbten, zu Warzen oder Büscheln vereinigten, mikroskopischen Nadeln, die in Wasser sehr leicht löslich sind.

Aus der Orthobromparasulfotoluolsäure bildet sich beim Nitriren dieselbe Nitrobromsulfotoluolsäure, welche aus der Nitrodiazoverbindung beim Erwärmen mit Bromwasserstoffsäure entstand.

Das Bariumsalz besaß dieselben Eigenschaften und Zusammensetzung; das Chlorür krystallisirt in weissen, mikroskopischen Nadeln und das Amid, $C_7 H_5 Br NO_2 SO_2 NH_2$ in langen Nadeln; diese beiden Verbindungen zersetzen sich beim Erhitzen ohne vorher zu schmelzen.

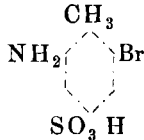
Die Nitrobromsulfotoluolsäure wird in ammoniakalischer Lösung von Schwefelwasserstoff zu Amidobromsulfotoluolsäure reducirt, welche nicht zur Krystallisation gebracht werden konnte, die aber mit Natriumamalgam entbromt, eine von allen bekannten Isomeren verschiedene Amidosulfotoluolsäure $C_6H_3 \begin{cases} CH_3 \\ SO_3H, H_2O \\ NH_2 \end{cases}$

liefert. Sie krystallisirt in büschelförmig vereinigten, scharf ausgeprägten, in Wasser und Weingeist schwer löslichen Nadeln.

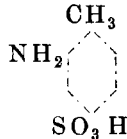
Da bei der Darstellung der Nitrosäure ausgegangen wurde von der Säure



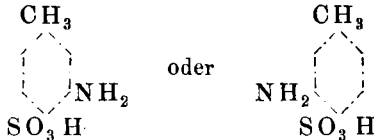
kann die Gruppe NO_2 nur die Stelle 3, 5 oder 6 besetzt haben. Wäre sie an Stelle 6 getreten, so käme der gebromten Amidosulfosäure die Structur



zu, und nach Entfernung des Broms wäre geblieben



also Orthoamidoparasulfotoluolsäure, aber mit dieser hat die neue Säure keine Aehnlichkeit. Die Nitro- resp. Amidogruppe muss also an Stelle 3 oder 5 stehen und daraus würde sich für die entbromte Amidosäure die Structur



und die Benennung Metamidoparasulfotoluolsäure ableiten.

Die Diazoverbindung der Dibromorthoamidoparasulfotoluolsäure ist ein gelatinöser, aus sehr feinen Nadeln bestehender Niederschlag, welcher mit Wasser gekocht die Dibromorthokresolparasulfosäure liefert.

Das Bariumsalz $(C_7H_4Br_2OHSO_3)_2Ba, 8\frac{1}{2}H_2O$ und Ka-

liumsalz $C_7H_4Br_2OHSO_3K$, H_2O krystallisiren in bräunlich gefärbten Blättern.

Mit Bromwasserstoffsäure bildet diese Diazoverbindung Tribromparasulfotoluolsäure, deren Bariumsalz $(C_7H_4Br_3SO_3)_2Ba$, $1\frac{1}{2}H_2O$ aus in Wasser sehr schwer löslichen, weissen Warzen, und deren Kaliumsalz $C_7H_4Br_3SO_3K$ aus in Wasser leicht löslichen Nadeln besteht.

Das Chlorür ist ein zäher Syrup, das Amid ein röthliches, unkrystallinisches Pulver.

Die Nitrodiazoverbindung der Dibromorthoamidoparasulfotoluolsäure wird beim Eintragen letzterer in kalt gehaltene rauchende Salpetersäure und Fällen mit Wasser als weisser Niederschlag erhalten. Mit Bromwasserstoffsäure erwärmt, entwickelt sie Brom und gleichzeitig entsteht dieselbe Tribromparasulfotoluolsäure, welche oben beschrieben wurde.

Greifswald, den 29. September 1874.

III.

(Eingegangen am 3. October.)

In der schönen von Hübner und Post ¹⁾ über die Sulfosäuren des Ortho- und Parabromtoluols veröffentlichten Abhandlung, sind auch die Nitroverbindungen beschrieben, welche von diesen Säuren sich ableiten.

Zur Ermittlung der von der Nitrogruppe in ihnen besetzten Stelle sind von M. Schäfer Versuche ausgeführt, welche diese Aufgabe allerdings noch nicht lösen, aber doch einen Schritt weiterführen.

In Betreff der Darstellung der Nitrobromsulfotoluolsäuren verweise ich auf die citirte Abhandlung. Es wurde die grösste Sorgfalt angewandt, jede der drei Verbindungen vollkommen rein, d. h. frei von den beiden andern isomeren zu erhalten, und dieses erreicht durch sehr zeitraubendes Umkrystallisiren der Bariumsalze der Bromsulfotoluolsäuren, welche aus 2 Kilogr. Bromtoluol gewonnen worden waren. — Die Nitrobromsulfotoluolsäuren wurden mit Schwefelammonium in die Amidobromsulfotoluolsäuren verwandelt und einige Eigenschaften dieser studirt.

1. Amidoorthobrommetasulfotoluolsäure krystallisirt aus heissem Wasser in langen rhombischen Blättern, aus Weingeist in Warzen, löst sich sehr schwer in Wasser, leichter in Weingeist.

Das Bariumsalz $(C_7H_5BrNH_2SO_3)_2Ba$, H_2O und das

¹⁾ Annalen der Chemie 169, S. 1.

Bleisalz $(C_7H_5BrNH_2SO_3)_2Pb$, H_2O krystallisiren in leicht löslichen Tafeln.

Die Diazoverbindung ist ein bräunlich gefärbtes, sehr leicht zersetzbares Pulver, das mit Wasser und auch mit Bromwasserstoffsäure die Orthobrommetasulfokresolsäure liefert.

Das Bariumsalz $(C_7H_5BrOH SO_3)_2Ba$, $4\frac{1}{2}H_2O$ und $3H_2O$ und das Bleisalz $(C_7H_5BrOH SO_3)_2Pb$, $2H_2O$ krystallisiren gut.

Die mit Wasser übergossene Amidoorthobrommetasulfotoluolsäure wird von Brom in Schwefelsäure und Tribromtoluidin (Schmelzpunkt 82°) zerlegt.

2. Amidoparabrommetasulfotoluolsäure besteht aus schwer in Wasser, leichter in Weingeist löslichen Nadeln.

Das Bariumsalz $(C_7H_5BrNH_2SO_3)_2Ba$, $4H_2O$ bildet kleine weisse Warzen.

Die Diazoverbindung setzt sich in kurzen, dicken, roth gefärbten Prismen ab und zersetzt sich sehr leicht. Die daraus durch Kochen mit Wasser gewonnene Parabrommetasulfokresolsäure giebt ein leicht lösliches, in Blättchen krystallisirendes Bariumsalz $(C_7H_5BrOH SO_3)_2Ba$, H_2O .

3. Amidoparabromorthosulfotoluolsäure. Scharf ausgeprägte kleine Prismen, schwer in Wasser, leichter in Weingeist löslich.

Das Natriumsalz $C_7H_5BrNH_2SO_3Na$, $2H_2O$ und das Bariumsalz $(C_7H_5BrNH_2SO_3)_2Ba$, $2H_2O$ schießen in kleinen, leicht löslichen Krystallen an.

Die Diazoverbindung bildet blassrothe, mikroskopische Krystalle.

Die Parabromorthosulfokresolsäure, in welche die Diazoverbindung beim Kochen mit Wasser verwandelt wird, giebt ein Bariumsalz $(C_7H_5BrOH SO_3)_2Ba$, $3H_2O$, das in langen leicht löslichen Nadeln anschießt.

Die Dibromorthosulfotoluolsäure, aus der Diazoverbindung durch Erwärmen mit Bromwasserstoffsäure dargestellt, ist ein nicht krystallisirender Syrup.

Ihr Natriumsalz $C_7H_5Br_2SO_3Na$, $2H_2O$ krystallisirt in leicht löslichen Nadeln, ihr Bariumsalz $(C_7H_5Br_2SO_3)_2Ba$, $2\frac{1}{2}H_2O$ ist sehr schwer löslich.

Auch diese Amidosäure wird von Wasser und Brom in Schwefelsäure und Tribromtoluidin (Schmelzpunkt 72°) zerlegt.

Das Material reichte nur hin, die aufgezählten Verbindungen darzustellen. Einer folgenden Untersuchung bleibt es vorbehalten, mittelst Natriumamalgam die Amidobromsulfotoluolsäuren in Amidosulfotoluolsäuren überzuführen, deren Structur festzustellen voraussichtlich gelingen wird, da diese Gruppe von Säuren schon ziemlich genau bekannt ist.

Greifswald, den 2. October 1874.